

температуре сведения по стандартным термодинамическим функциям двойных перовскитов не полны, а иногда и вовсе отсутствуют.

Поэтому, целью данной работы является определение стандартной энтальпии образования сложных оксидов состава $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}$) в зависимости от кислородной нестехиометрии и от содержания железа.

В соответствии с поставленной задачей были разработаны и изготовлены две экспериментальные установки – закалочная печь, позволяющая контролировать содержание кислорода в образце методом высокотемпературной закалки, и калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой, в котором проводились измерения теплот растворения образцов.

Образцы синтезировали по стандартной глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100 °C на воздухе в течение 72 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Содержание кислорода в отожженных соединениях определялось окислительно-восстановительным титрованием с потенциометрической индикацией.

В ходе работы установлены зависимости теплот образования исследуемых веществ состава $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4; 0.6; \text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}$) от нестехиометрии по кислороду.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-6206.2014.3

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИТИПОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ

Попов И.С., Еняшин А.Н.

Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

ZnS и ряд родственных II-VI халькогенидов – материалы, востребованные современной технологией. Ведутся поиски экономически более целесообразных способов получения пленок и наночастиц этих веществ с заданным составом и регулируемыми свойствами. Перспективным является синтез из водных растворов. Однако имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют, что решётка синтезируемых таким образом соединений разупорядочена и демонстрирует богатое мно-

гообразии политипических фаз на основе базовых вюрцитной и сфалеритной модификаций. Механизмы образования таких разупорядоченных структур II-VI халькогенидов и их возможное влияние на электронные и оптические свойства неизвестны. Вероятно, появление того или иного политипа определяется кинетическими факторами, либо же наличием примесей. В основу данной работы легло предположение, согласно которому такой примесью могли бы быть атомы кислорода, доминирующие в водных растворах в виде молекул воды и гидроксогрупп и замещающие атомы халькогена.

Исследование политипизма II-VI халькогенидов проводилось на примере сульфида цинка с помощью зонных расчетов в рамках метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB). Для расчетов использовались суперячейки идеальных и смешанных политипов, составленных из $12\ 3a \times 3a$ суперячеек гексагональных слоев атомов S и Zn вдоль вектора c (всего 216 атомов).

На первом этапе были построены суперячейки сульфида цинка, имеющие различные переходные интерфейсы между вюрцитной и сфалеритной фазами, а также идеальных кристаллов ZnO и ZnS в модификациях вюрцит и сфалерит, проведена полная оптимизация их геометрии. На втором этапе расчётов проводилось замена части атомов серы в области интерфейса на атомы кислорода: рассмотрены модели с образованием одного или двух гексагональных слоёв ZnO, которые сравнивались с моделями хаотичного замещения атомов S в объеме суперячеек и с моделью образования кластера из атомов кислорода в объёме идеального политипа (вдали от интерфейса).

Согласно полученным результатам, разница в энтальпиях смешения вюрцитной, сфалеритной фаз и политипов на их основе мала и близка к погрешности расчета. Обнаружено, что примесь кислорода существенно не меняет картину фазового равновесия. Возможная примесь кислорода (примесь атомов кислорода с большой вероятностью в малых концентрациях будет присутствовать при синтезе сульфидов из водных растворов) будет локализована преимущественно в области интерфейса политипов или в сфалеритной фазе. Слоевое распределение атомов кислорода энергетически менее выгодно, чем хаотичное, и, вероятно, может со временем разупорядочиваться. Кластеризация атомов O в ZnS более выгодна, чем слоевое, и менее выгодна, чем хаотическое распределение атомов O. Внедрение атомов кислорода в сульфид цинка приводит к возникновению новых состояний в запрещенной щели исходного ZnS. При этом наиболее глубокие примесные состояния наблюдаются для слоевого распределения атомов кислорода, как случая с наиболее сильной деформацией координационного окружения Zn.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 15-9-3-34.

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И СВЯЗАННЫЕ С НЕЙ СВОЙСТВА МАЙЕНИТА

Степарук А.С., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Майенит – оксоалюминат кальция $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, обладающий кубической кристаллической решеткой пространственного типа граната (пироп), пространственная группа I-43d; параметр решетки $a = 11.989\text{\AA}$. Минерал со структурой майенита впервые описал Хеншель [1]. В настоящее время майенит вызывает повышенный интерес, благодаря необычному сочетанию физико-химических свойств, таких как кислород-ионная проводимость, поглощение воды, обуславливающее возможность протонной проводимости, каталитическая активность.

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств майенита.

Майенит был получен стандартной керамической технологии на воздухе. В качестве исходных реагентов использовали Al_2O_3 и CaCO_3 , взятые в эквимольных соотношениях. Полученную шихту перетирали в среде этилового спирта, прессовали в таблетки и/или бруски под давлением 40-60 бар и обжигали при температуре 1300 °С в течение 24 часов. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали рентгенофазовым анализом. Исследование проводили с помощью дифрактометра Equinox 3000 (Inel, France) в Cu K α -излучении.

Измерения относительного расширения спеченных керамических образцов с увеличением температуры были проведены на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в атмосферах с различными значениями $p(\text{H}_2\text{O})$ в температурном интервале 298–1473 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин. Для необходимого задания $p(\text{H}_2\text{O})$ использовали ряд осушителей: оксид фосфора (V), силикагель, а также гигростаты (насыщенные растворы солей): LiCl, KBr.

Методом термогравиметрического анализа была изучена гидратация майенита в интервале температур 298–1373 К в атмосферах с контролируемым составом $p(\text{O}_2)$ и $p(\text{H}_2\text{O})$. Исследования проводили на термовесах DynTherm LP-ST (Rubotherm GmbH, Германия).

На основе полученных экспериментальных данных была предложена модель дефектной структуры майенита.